

University of Groningen

Crystallization of sodium triphosphate hexahydrate

Troost, Seijer

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1969

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Troost, S. (1969). *Crystallization of sodium triphosphate hexahydrate*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SUMMARY

This thesis describes the nucleation and growth of sodium triphosphate hexahydrate crystals from supersaturated aqueous solutions of both anhydrous modifications, viz. Phase I and Phase II, as well as the influence of various surfactants on the growth rate and crystal morphology.

Nucleation has been studied by allowing crystals to grow spontaneously from clear supersaturated solutions and by counting under the microscope the number of crystals ultimately formed. For the measurement of the growth rate of the crystals, a special growth cell has been constructed in which the crystals are placed in the upper focal plane of the condenser of a polarizing microscope. Selected single crystals (triclinic, twinned) were glued to the tip of a platinum wire in such a way that shifting of the $(0\bar{1}0)$ and (100) faces could be measured by means of a measuring ocular. At the same time, the growth rate of the (001) face could be determined by measuring the birefringence by means of the EHRINGHAUS compensator. The growth rate R (in $\mu\text{m/h}$) of the faces mentioned was measured as a function of the degree of supersaturation (σ). The supersaturated solutions were prepared by dissolving pure Phase I and Phase II. In both systems, the influence of different anionic - particularly sodium p-dodecylbenzenesulphonate (DOBS) - as well as cationic surfactants - in particular cetyldimethylbenzyl chloride (CBC) - on the growth rate of the various faces has been investigated as a function of the concentration of these substances and as a function of the degree of supersaturation. The results of these investigations show that:

- The rate of nucleation in supersaturated solutions of Phase I is higher than that in supersaturated solutions of Phase II. In both solutions, particularly DOBS lowers the rate of nucleation.
- In supersaturated solutions, the growth rate of the $(0\bar{1}0)$ and (100) faces is much higher than that of the (001) face. The growth rate of the $(0\bar{1}0)$ faces is practically equal in supersaturated solutions of Phase I and Phase II. The growth rates of the (100) and (001) faces are respectively 25 and 10 times lower in a solution of Phase II than in an equimolar solution of Phase I.

- Osmotic measurements show that in supersaturated solutions of Phase I more particles are present than in equimolar solutions of Phase II.
- DOBS blocks the growth of the $(0\bar{1}0)$ faces, retards that of the (001) face and stimulates the growth of the (100) faces.
- CBC retards the growth rate of the (100) and (001) faces but does not influence the growth rate of the $(0\bar{1}0)$ faces, which results in the formation of needle-shaped crystals.
- Measurements on different types of hexahydrate crystals show that DOBS is preferentially adsorbed on the $(0\bar{1}0)$ and $(0\bar{1}1)$ faces and CBC on the (100) faces.

As regards the growth mechanism of hexahydrate crystals, the following conclusions can be drawn:

- The measured growth rate is so low that diffusion of the solute from the bulk solution to the crystal face cannot be regarded as the rate-determining step.
- The measured $R(\sigma)$ curves appear to satisfy the equation $R \sim \sigma^2$ at low degrees of supersaturation; at high degrees of supersaturation the equation for two-dimensional nucleation $\ln R \sim \ln^{-1}(\sigma+1)$ holds. The difference in growth rate of the corresponding faces in supersaturated solutions of Phase I and Phase II can be explained from a difference in structure of the solution. Particularly the difference in sodium co-ordination between the crystal structure of Phase I and Phase II is determinative of the number and shape of the ions in the supersaturated solutions. In view of this we assume that the rupture of the bond between the sodium cation and triphosphate anion is the rate-determining step.
- The measured anisotropy in the growth rates of the various faces can be explained by means of the Periodic Bond Chain theory of HARTMAN and PERDOK. There is a good agreement between the predicted importance of the faces and the measured morphology.
- The influence of surfactants can be explained on the basis of differences in adsorption on the crystal faces. The measurements at higher degrees of supersaturation clearly point to a time-dependence of this adsorption. DOBS is preferentially adsorbed on the $(0\bar{1}0)$ and

$(0\bar{1}1)$ faces, the growth of which is blocked. The increase in the growth rate of the (100) faces is explained by the adsorption of DOBS on the growth steps in the direction $[011]$. CBC is preferentially adsorbed on the (100) faces, the growth rate of which is decreased. Both substances are adsorbed equally strongly on the (001) face. Also in this case a decrease in growth rate is observed.

SAMENVATTING

Dit proefschrift beschrijft de kiemvorming en groei van natrium-trifosfaathexahydraat-kristallen uit oververzadigde oplossingen van beide anhydrische modificaties Fase I en II in water en de invloed van verschillende oppervlakteactieve stoffen op de groeisnelheid en kristalmorphologie.

De kiemvorming is bestudeerd door kristallen spontaan uit heldere oververzadigde oplossingen te laten groeien en het aantal uiteindelijk gevormde kristallen onder de microscoop te tellen. Voor de meting van de groeisnelheid van de kristallen is een speciale groei cel geconstrueerd waarin de kristallen in het bovenbrandvlak van het condensatorsysteem van een polarisatiemicroscoop worden geplaatst. Geselecteerde één-kristallen (triklien, vertweelind) werden zodanig aan het uiteinde van een platina draad gelijmd dat de verplaatsing van de $(0\bar{1}0)$ - en (100) -vlakken gemeten kon worden met een meetoculair. Tegelijkertijd werd de groeisnelheid van het (001) -vlak bepaald uit de dubbele breking die gemeten werd met de compensator van EHRINGHAUS. De groeisnelheid R (in $\mu\text{m/h}$) van de genoemde vlakken werd gemeten als functie van de mate van oververzadiging (σ). De oververzadigde oplossingen werden gemaakt door zuivere Fase I en Fase II op te lossen. In beide systemen is de invloed van verschillende anionogene - vooral natrium-p-dodecylbenzeen-sulfonaat (DOBS) - en van kationogene oppervlakteactieve stoffen - met name cetyltrimethylbenzylammoniumchloride (CBC) - op de groeisnelheid van de verschillende vlakken onderzocht als functie van de concentratie van deze stoffen en als functie van de oververzadiging. De resultaten van deze onderzoeken tonen het volgende aan:

- De kiemvormingssnelheid in oververzadigde oplossingen van Fase I is hoger dan die in oververzadigde oplossingen van Fase II. In beide oplossingen is het vooral DOBS dat de kiemvormingssnelheid vertraagt.
- In oververzadigde oplossingen is de groeisnelheid van de $(0\bar{1}0)$ - en (100) -vlakken veel hoger dan die van het (001) -vlak. De groeisnelheid van de $(0\bar{1}0)$ -vlakken is praktisch gelijk in oververzadigde oplossingen van Fase I en Fase II. De groeisnelheden van de (100) - en (001) -vlakken in een oplossing van Fase II zijn respectievelijk 25 en 10 maal lager dan die in een equimolaire oplossing van Fase I.

- Osmotische metingen laten zien dat in oververzadigde oplossingen van Fase I meer deeltjes voorkomen dan in equimolaire oplossingen van Fase II.
- DOBS stopt de groei van de $(0\bar{1}0)$ -vlakken, vertraagt de groei van het (001) -vlak en stimuleert de groei van de (100) -vlakken.
- CBC vertraagt de groeisnelheid van de (100) - en (001) -vlakken maar beïnvloedt niet de groeisnelheid van de $(0\bar{1}0)$ -vlakken. Dit resulteert in de vorming van naaldvormige kristallen.
- Metingen aan verschillende typen hexahydraatkristallen tonen aan, dat DOBS vooral geadsorbeerd wordt op de $(0\bar{1}0)$ - en $(0\bar{1}1)$ -vlakken en CBC vooral op de (100) -vlakken.

Met betrekking tot het groeimechanisme van de hexahydraatkristallen kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- De gemeten groeisnelheid is zo laag dat diffusie van de opgeloste stof vanuit de oplossing naar het kristaloppervlak niet als de snelheidsbepalende stap beschouwd kan worden.
- De gemeten $R(C)$ -curves blijken bij lage oververzadigingen te voldoen aan de vergelijking $R \sim \sigma^c$ en bij hoge oververzadigingen aan de vergelijking voor de tweedimensionale kiemvorming, $\ln R \sim \ln^{-1}(\sigma+1)$. Het verschil in groeisnelheid van overeenkomstige vlakken in oververzadigde oplossingen van Fase I en Fase II kan worden verklaard uit een verschil in structuur van de oplossing. Speciaal het verschil in natriumomringing tussen de kristalstructuren van Fase I en Fase II is bepalend voor het aantal en de vorm van de ionen in de oververzadigde oplossingen. Op grond hiervan veronderstellen wij dat het verbreken van de binding tussen het natriumkation en het trifosfaatanion de snelheidsbepalende stap is.
- De gemeten anisotropie in de groeisnelheden van de verschillende vlakken kan verklaard worden volgens de "Periodic Bond Chain"-theorie van HARTMAN en PERDOK. De voorspelde belangrijkheid van de vlakken stemt goed overeen met de gemeten morphologie.
- De invloed van oppervlakteactieve stoffen kan worden verklaard op grond van verschillen in adsorptie aan de kristalvlakken. De metingen bij hogere oververzadigingen wijzen duidelijk op een tijds-

afhankelijkheid van deze adsorptie. DOBS wordt vooral geadsorbeerd op de $(0\bar{1}0)$ - en $(0\bar{1}1)$ -vlakken, waarvan de groei geblokkeerd wordt. De toename van de groeisnelheid van de (100) -vlakken wordt verklaard door de adsorptie van DOBS op de groeistappen in de richting $[011]$. CBC wordt vooral geadsorbeerd op de (100) -vlakken waarvan de groeisnelheid wordt verlaagd. Beide stoffen worden in even sterke mate op het (001) -vlak geadsorbeerd. Ook hier wordt de groeisnelheid verlaagd.